

Requested Patent: JP9034152A

Title:

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR AND IMAGE FORMING PROCESS

Abstracted Patent: JP9034152 ;

Publication Date: 1997-02-07 ;

Inventor(s):

SAKAI EIICHI; YASUDA KENICHI; MINEMURA HIROAKI; KITAHARA YOKO ;

Applicant(s): KONICA CORP ;

Application Number: JP19950184039 19950720 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: G03G5/10 ; G03G5/14 ; G03G13/00 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic photoreceptor almost free from coating defects and generating no black spots by successively forming an undercoat layer contg. a specified compd. and a photoconductive layer. SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor has an undercoat layer contg. a compd. selected from among a metal alkoxide, an org. metallic chelate, a silane coupling agent and their reactional products and a photoconductive layer in this order on the electrically conductive substrate made of pure Al, an Al-Mn, Al-Mg or Al-Mg-silica alloy. The undercoat layer is formed by coating the top of the substrate with a soln. prepd. by dissolving the constituent materials of the undercoat layer, e.g. an organometallic compd. and a silane coupling agent in a solvent and then carrying out drying and hardening. The solvent is, e.g. alcohol such as methanol, ethanol, propanol or butanol, arom. hydrocarbon such as toluene or ester such as ethyl acetate or cellosolve acetate.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-34152

(43)公開日 平成9年(1997)2月7日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/10			G 0 3 G 5/10	B
5/14	1 0 1		5/14	1 0 1 F
13/00			13/00	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-184039

(22)出願日 平成7年(1995)7月20日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 坂井 榮一

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 安田 憲一

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72)発明者 峯村 宏明

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

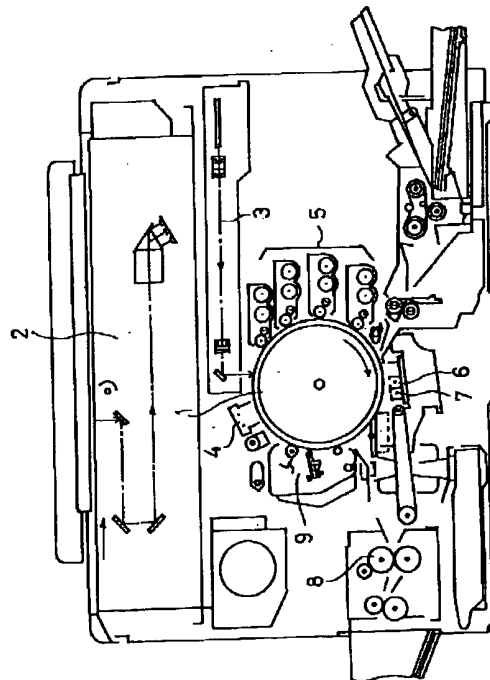
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真感光体及び画像形成プロセス

(57)【要約】

【目的】 反転現像で特に重要な未露光部の電位安定性や電位ムラが無く、高感度で環境依存性のない連続使用によっても画質の変化がない、円筒状基体の下引、感光層を形成したものであっても、塗布欠陥が少なく黒ボチ発生のない電子写真感光体及び画像形成プロセスを提供する。

【構成】 純アルミニウム、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-マグネシウム系合金又はアルミニウム-マグネシウム-シリカ系合金からなる導電性基体上に金属アルコキシド、有機金属キレート、シランカップリング剤及びそれらの反応生成物から選ばれる化合物を含有する下引層、光導電層をこの順に有することを特徴とする電子写真感光体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 純アルミニウム、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-マグネシウム系合金又はアルミニウム-マグネシウム-シリカ系合金からなる導電性基体上に金属アルコキシド、有機金属キレート、シランカップリング剤及びそれらの反応生成物から選ばれる化合物を含有する下引層、光導電層をこの順に有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 導電性基体の下引層、光導電層をこの順に積層してなる電子写真感光体の導電性基体として、純アルミニウム系、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-マグネシウム系合金、又はアルミニウム-マグネシウム-シリカ系合金から選ばれた導電性基体を使用し、下引層として金属アルコキシド、有機金属キレート、又はシランカップリング剤から選ばれた化合物、もしくはそれらから形成された化合物を含有する電子写真感光体を用い、デジタル露光、反転現像を行うことを特徴とする画像形成プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、モノクロ、カラー複写機、プリンタ、ファクシミリ等の画像形成装置に用いられる電子写真感光体と、それを用いた画像形成プロセスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年電子写真方式の画像形成プロセスは、従来のアナログ複写機だけでなく、カラー複写機、ファクシミリ、プリンタ等にも用いられるようになり、それに伴い画像品質、信頼性等への性能向上要求が大きくなった。

【0003】 特に最近では情報データをそのまま画像形成するのではなく、伝送、蓄積、再編集等を行ってから、画像形成することも多くなってきた。このため情報データはデジタル化されており、画像形成プロセスにおいては、デジタル書き込み方式とそれに利点のある反転現像プロセスを用いることが多くなってきた。

【0004】 デジタル書き込み、反転現像の電子写真画像形成プロセスでは感光体上の帯電部分が白地となる為、僅かな電位のムラが画像上に顕在化されやすく、特に微少な電位のムラがいわゆる画像上の「黒ボチ欠陥」として大きな問題となる事がある。このため感光体面に傷やむらが無く、さらに繰り返し使用や高温高湿、低温低湿時の使用等環境の変化に対しても、帯電電位変動等の無い良好な感光体が所望されている。

【0005】 その解決策の一つとして下引層の改良があり、金属アルコキシド、有機金属キレート、及びシランカップリング剤から選ばれる化合物を原材料とする硬化型の下引層を使う事が提案されている（例えば特開平3-73962号、同4-36758号）。これらの物質は電子伝導の性質を示すと言われており、従来一般

的に使用されてきたポリアミド等の樹脂と比較して、湿度や繰り返し使用時の露光後電位を安定化させる効果がある。

【0006】 しかしながら、反転現像で特に重要な未露光部の電位安定性やムラの改善効果については不十分であり、下引層の膜厚を厚くして対応すると感度低下や環境による変動を招いてしまう。

【0007】 特に、感光体の形状としては一般的に円筒状基体に感光層を形成したものが用いられているが、上記硬化型下引層は原材料を希釈して塗布すると、得られた感光体は黒ボチが出るものや電位特性の不安定なものとなりがちである。溶剤の選択による改善策が特開平4-247461号等に開示されているが、黒ボチ防止効果等是不十分なものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、反転現像で重要な未露光部の電位安定性に優れ、電位ムラが無く、高感度で環境依存性がなく連続使用によっても画質の変化がない、円筒状基体の下引層、感光層を形成したものであって、塗布欠陥が少なく黒ボチ発生のない電子写真感光体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は下記構成の何れかを採ることによって達成される。

【0010】 (1) 純アルミニウム、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-マグネシウム系合金又はアルミニウム-マグネシウム-シリカ系合金からなる導電性基体上に金属アルコキシド、有機金属キレート、シランカップリング剤及びそれらの反応生成物から選ばれる化合物を含有する下引層、光導電層をこの順に有することを特徴とする電子写真感光体。

【0011】 (2) 導電性基体の下引層、光導電層をこの順に積層してなる電子写真感光体の導電性基体として、純アルミニウム系、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-マンガン系合金、又はアルミニウム-マグネシウム-シリカ系合金の中から選ばれた導電性基体を使用し、下引層として金属アルコキシド、有機金属キレート、又はシランカップリング剤から選ばれた化合物、もしくはそれらから形成された化合物を含有する電子写真感光体を用い、デジタル露光、反転現像を行うことを特徴とする画像形成プロセス。

【0012】 本発明者は、鋭意検討の結果硬化型下引層を用いかつ基体として特定のアルミニウム合金を用いることで前記問題点を解決できることを見出した。

【0013】 即ち、アルミニウム及びその合金には、純Al系、Al-Mn系、Al-Mg系、Al-Si系、Al-Mg-Si系、Al-Cu系、Al-Mg-Si系、Al-Zn-Mg系、Al-Cu-Mg-Si系等多数のものがあるが、本発明の硬化型下引層素材との組み合わせで良好な特性を示すのは、純Al系、Al-M

n系、Al-Mg系、Al-Mg-Si系のアルミニウム合金であり、特にAl-Mg系アルミニウム合金が良い。これらのアルミニウムを使用すると下引き層が薄くても黒ボチ等の画像欠陥が出ない。この為硬化型下引層の持つ環境依存性が少ない特徴を活かして使用出来、電気特性と画像特性の両立が図られる。

【0014】また、本発明で用いる基体のアルミ材質は加工性能が良好なため加工時の微少な欠陥がおこりにくく、硬化型下引き層の持つ高いブロッキング性との相乗効果が大いことが効果の要因の1つと思われる。

【0015】硬化型下引き層は、金属アルコキシド、有機金属キレート、及びシランカップリング剤の中から選ばれた少なくとも1つをアルコール等の溶媒で希釈した塗布液を基体上に塗布し乾燥、硬化して形成する下引き層である。

【0016】本発明の感光体は従来から使用されているアナログ露光、正規現像プロセスを用いる複写機に用いてもカブリがなく黒ボチ、白ボチ等の画像欠陥がなく濃度の高い画質の良好な画像を長期に渡って得ることができる。さらにデジタル露光、反転現像プロセスで使った場合に、従来の感光体と比較して特に顕著な画質の向上、安定化の効果が得られる。これは露光、現像機構の関係で、反転現像プロセスでは、黒ボチ等の画像欠陥が白地に黒点となって出やすく目立つこと、又、デジタル露光による画像点との区別もつきにくいため、本発明のこれらの欠陥の防止効果がきわだってみえるのである。従って、本発明により感光体上で複数の色のトナーを重ね合わせてカラー画像を形成した後にこれを一括転写するプロセスによる画像形成でも良好な画質が得られる。

【0017】尚、本発明により作製された感光体の帯電電位の絶対値は500V以上が好ましく、600Vから900Vが特に好ましい。

【0018】下引層は下記一般式(1)で表される金属アルコキシドの有機金属キレート(以下有機金属化合物と呼ぶことがある)と下記一般式(2)で表されるシランカップリング剤を含むものから形成されるのが好ましい。

【0019】式(1)中、Rはアルキル基を表し、Mはチタニウムまたはジルコニウムまたはアルミニウムを表し、Xはキレート形成基でアセト酢酸エステルまたはβジケトン残基を表し、m、nは1以上の整数を表す。ただし、Mがチタニウムまたはジルコニウムの場合m+nは4であり、Mがアルミニウムの場合m+nは3である。式(2)中、Zは加水分解性基でアルコキシ基、ハロゲン原子またはアミノ基を表し、Aはアルキル基またはアリール基を表し、Yは末端にメタクリロキシ基又はアミノ基を有する有機官能基、即ち、-BOOC(R')C=CH₂、BNHR''または-BNH₂を表す。R'はアルキル基を表し、R''はアルキル基または

アリール基を表し、Bはアルキレン基または-O-、-NH-、-CO-を含むアルキレン基を表す。aおよびcは1以上の整数を表し、bは0以上の整数を表しa+b+cは4である。

【0020】

一般式(1) $(RO)_mMX_n$

一般式(2) $Z_aA_bSiY_c$

本発明の硬化型下引き層は、有機金属化合物とシランカップリング剤との100%反応生成物であることが最も好ましいが、例えば、前記反応生成物の原料その他の成分を含む場合も本発明において好ましく採用されるものである。

【0021】まず硬化型下引き層の原料の一つである有機金属化合物はアルコキシ基と少なくとも一つのキレート基を有する化合物より成るのが好ましい。テトラアルコキシチタンなど、アルコキシ基のみからなる金属アルコキシドを用いて下引層を形成しても、白ヌケ(あるいは黒ボチ)などの画像欠陥を生じやすい傾向がある。従って少なくとも一つのキレート形成基をもつことがより好ましいことが分かった。従来知られていたキレート基としては以下の物がある(特開平4-247461号)。

【0022】(1)アセチルアセトン、2, 4-ヘプタジオンなどのβ-ジケトン

(2)アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸ブチルなどのケトエステル

(3)乳酸、サリチル酸、リンゴ酸などのヒドロキシカルボン酸

(4)乳酸メチル、乳酸エチル、サリチル酸エチル、リンゴ酸エチルなどのヒドロキシカルボン酸エステル

(5)オクタジオール、ヘキサジオールなどのグリコール

(6)4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトアルコール

(7)トリエタノールアミンなどのアミノアルコール
これらについて本発明者等が種々検討した結果、(3)~(7)に比して(1)のβ-ジケトン、(2)のうちのアセト酢酸エステルが、電位特性、成膜性、感光層との接着性、画像特性、塗布液のポットライフ、などすべての特性においてより良好な特性を満たすことが分かった。

【0023】また、有機金属化合物のキレート基の数についても、適正な範囲があることも検討の結果分かった。有機金属化合物がアルコキシ基を持たずキレート基しか持たない場合、残留電位が大きくなってしまいうため、少なくともアルコキシ基を含むことが好ましく、出来れば化合物中のキレート基の数がアルコキシ基の数と同じか、それ以下であることが特に好ましい。そうすることにより、残留電位を特に小さく抑えることができる。

【0024】次に、有機金属化合物の金属の種類については、ジルコニウム、チタニウムとアルミニウムが特に好ましい。その他の金属については、汎用性が低く化合物としての製法の確立が不充分であったり、コストが高くなったり、電位特性、画像特性が不充分だったり、実用上問題な点を含む。

【0025】また、上記のジルコニウム、チタニウム、アルミニウムのなかでも、ジルコニウムは塗布液を調液後時間が経つと析出物を生じやすいなど、実用上不都合な点もある。それに対し、チタニウム、アルミニウムは塗布液の安定性にも優れており、この点で特に好ましいものと言える。

【0026】本発明で用いられる有機金属化合物で特に好ましい化合物のうち、アセト酢酸エステルキレート基を持つチタンキレート化合物としては、

ジイソプロポキシチタニウムビス(メチルアセトアセテート)

ジイソプロポキシチタニウムビス(エチルアセトアセテート)

ジイソプロポキシチタニウムビス(プロピルアセトアセテート)

ジイソプロポキシチタニウムビス(ブチルアセトアセテート)

ジブトキシチタニウムビス(メチルアセトアセテート)

ジブトキシチタニウムビス(エチルアセトアセテート)

トリイソプロポキシチタニウム(メチルアセトアセテート)

トリイソプロポキシチタニウム(エチルアセトアセテート)

トリブトキシチタニウム(メチルアセトアセテート)

トリブトキシチタニウム(エチルアセトアセテート)

イソプロポキシチタニウムトリ(メチルアセトアセテート)

イソプロポキシチタニウムトリ(エチルアセトアセテート)

イソブトキシチタニウムトリ(メチルアセトアセテート)

イソブトキシチタニウムトリ(エチルアセトアセテート)

β -ジケトンキレート基を持つチタンキレート化合物としては、

ジイソプロポキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)

ジイソプロポキシチタニウムビス(2, 4-ヘプタンジオネート)

ジブトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)

ジブトキシチタニウムビス(2, 4-ヘプタンジオネート)

トリイソプロポキシチタニウム(アセチルアセトネート)

トリイソプロポキシチタニウム(2, 4-ヘプタンジオネート)

トリブトキシチタニウム(アセチルアセトネート)

トリブトキシチタニウム(2, 4-ヘプタンジオネート)

イソプロポキシチタニウムトリ(アセチルアセトネート)

イソプロポキシチタニウムトリ(2, 4-ヘプタンジオネート)

イソブトキシチタニウムトリ(アセチルアセトネート)

イソブトキシチタニウムトリ(2, 4-ヘプタンジオネート)

アセト酢酸エステルキレート基を持つアルミニウムキレート化合物としては、

ジイソプロポキシアルミニウム(メチルアセトアセテート)

ジイソプロポキシアルミニウム(エチルアセトアセテート)

ジイソプロポキシアルミニウム(プロピルアセトアセテート)

ジイソプロポキシアルミニウム(ブチルアセトアセテート)

ジブトキシアルミニウム(メチルアセトアセテート)

ジブトキシアルミニウム(エチルアセトアセテート)

イソプロポキシアルミニウムビス(メチルアセトアセテート)

イソプロポキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)

イソブトキシアルミニウムビス(メチルアセトアセテート)

イソブトキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)

β -ジケトンキレート基を持つアルミニウムキレート化合物としては、

ジイソプロポキシアルミニウム(アセチルアセトネート)

ジイソプロポキシアルミニウム(2, 4-ヘプタンジオネート)

ジブトキシアルミニウム(アセチルアセトネート)

ジブトキシアルミニウム(2, 4-ヘプタンジオネート)

イソプロポキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)

イソプロポキシアルミニウムビス(2, 4-ヘプタンジオネート)

イソブトキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)

イソブトキシアルミニウムビス(2, 4-ヘプタンジオネート)

などがあげられるがこれらに限定されるものではない。

【0027】以下、チタニウム、アルミニウム系化合物

に次いで好ましいジルコニウム系化合物としては、下記のものがある。

【0028】まず、アセト酢酸エステルキレート基を持つジルコニウムキレート化合物としては、
ジイソプロポキシジルコニウムビス(メチルアセトアセテート)
ジイソプロポキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)
ジイソプロポキシジルコニウムビス(プロピルアセトアセテート)
ジイソプロポキシジルコニウムビス(ブチルアセトアセテート)
ジブトキシジルコニウムビス(メチルアセトアセテート)
ジブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)
トリイソプロポキシジルコニウム(メチルアセトアセテート)
トリイソプロポキシジルコニウム(エチルアセトアセテート)
トリブトキシジルコニウム(メチルアセトアセテート)
トリブトキシジルコニウム(エチルアセトアセテート)
イソプロポキシジルコニウムトリ(メチルアセトアセテート)
イソプロポキシジルコニウムトリ(エチルアセトアセテート)
イソブトキシジルコニウムトリ(メチルアセトアセテート)
イソブトキシジルコニウムトリ(エチルアセトアセテート)
 β -ジケトンキレート基を持つジルコニウムキレート化合物としては、
ジイソプロポキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)
ジイソプロポキシジルコニウムビス(2,4-ヘプタンジオネート)

ジブトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)
ジブトキシジルコニウムビス(2,4-ヘプタンジオネート)
トリイソプロポキシジルコニウム(アセチルアセトネート)
トリイソプロポキシジルコニウム(2,4-ヘプタンジオネート)
トリブトキシジルコニウム(アセチルアセトネート)
トリブトキシジルコニウム(2,4-ヘプタンジオネート)
イソプロポキシジルコニウムトリ(アセチルアセトネート)
イソプロポキシジルコニウムトリ(2,4-ヘプタンジオネート)
イソブトキシジルコニウムトリ(アセチルアセトネート)
イソブトキシジルコニウムトリ(2,4-ヘプタンジオネート)
などがあげられるがこれらに限定されるものではない。

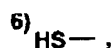
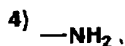
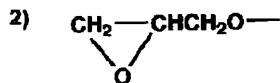
【0029】これらの化合物は、本発明の目的を特に高いレベルで達することができるものということであげたものであり、これ以外の化合物でも本発明の目的を達するものは存在する。

【0030】下引き層を形成するもう一つの要素であるシランカップリング剤は一般式(2)に示すものである。

【0031】公知文献、例えば特開平4-247461号では、Zとしてメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、Aとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、あるいはフェニル基などのアリール基があげられ、有機官能基Yの末端基として以下のものが挙げられている。

【0032】

【化1】



【0033】本発明者等の検討の結果、シランカップリング剤の有機官能基Yの末端基が、メタクリロキシ基又はアミノ基のものを選択することにより、成膜性、画像特性、電位特性とも稀に優れた性能が得られることが分かった。

【0034】メタクリロキシ基とは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{COO}-$ で表されるものであり R' はアルキル基である。好ましくは C_3 以下のアルキル基である。これらメ

タクリロキシ基を有するシランカップリング剤の具体例には例えば以下のものがある。

【0035】 γ -メチルメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

γ -メチルメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

γ -エチルメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

γ -メチルメタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン

γ -メチルメタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン

などがあげられるがこれらに限定されるものではない。

【0036】これらメタクリロキシ基を有するシランカップリング剤によって成膜性、画像特性とも優れた下引き層を得ることができた。この末端メタクリロキシ基を有するシランカップリング剤で特筆すべきものは電位の安定性である。繰り返し使用時においても残留電位の上昇の少ない、非常に安定した性能の下引き層を得ることができた。

【0037】上記シランカップリング剤について優れた性能を示すものは有機官能基Yの末端がメタクリロキシ基を有する又はアミノ基、即ち $-NH_2$ または $-NH-R'$ 構造を持つものである。R'はアルキル基またはアリール基、好ましくは C_6 以下のアルキル基または C_8 以下のアリール基を表す。

【0038】このアミノ基を末端に持つシランカップリング剤は、この構造を末端に持たない他のシランカップリング剤に比べて反応性が高く、下引き層膜の形成時に金属化合物等との重合によるネットワーク構造化が進みやすいことが本発明者等の検討により分かった。この高い反応性が画像欠陥、具体的には白メケ（あるいは黒ボチ）の抑制に大きく寄与し、この点で、他の多くのシランカップリング剤に比べ、優れた性能を得るに至ったのではないかと推定される。

【0039】この中で反応性という点からすると1級あるいは2級のアミノ基の反応性は高く、特に1級のアミノ基 $-NH_2$ は非常に高い反応性を示し、画像欠陥の抑制能に優れている。

【0040】この $-NH_2$ を末端にもつ有機官能基としては、具体的に例えば、

γ -アミノプロピル基

β -アミノエチル基

γ -アミノブチル基

などがあげられ、この有機官能基をもつシランカップリング剤としては、

γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

γ -アミノプロピルトリエトキシシラン

γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン

γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン

β -アミノエチルトリメトキシシラン

γ -アミノブチルトリメトキシシラン

などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】有機官能基の構造としては、末端部のアミノ基以外は特に限定されるものではない。上記に例示したようなアルキレン基 $-(CH_2)_n-$ のみのもの、他、 $-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-NH-CO-$ などアミノ基、カルボニル基あるいは酸素原子など別種の構造単位を含むものなどでも

よい。m, nは10以下の整数が好ましい。

【0042】このような有機官能基としては、具体的に例えば

N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピル基

N- β (アミノプロピル) γ -アミノプロピル基

N- β (アミノエチル) γ -アミノブチル基

γ -ウレイドプロピル基

などがあげられ、この有機官能基をもつシランカップリング剤としては、

N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン

N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン

N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン

N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン

N- β (アミノプロピル) γ -アミノプロピルメトリメトキシシラン

N- β (アミノエチル) γ -アミノブチルトリメトキシシラン

γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン

γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン

などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0043】ただし、線速の速い画像形成装置に搭載してくり返し使用する場合には、脂肪族炭化水素鎖 $-(CH_2)_n-$ のみからなるものの方が、より感度の高い残留電位の上昇などの小さい、優れた電位性能が得られることも、本発明者等の検討により分かった。

【0044】アミノ基に導入される脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基としては、

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基

ビニル基、アリル基など、不飽和脂肪族炭化水素の残基フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などのアリール基

などが例としてあげられるが、これらに限定されるものではない。また、これらが何れかの置換基で置換されたものでもよい。

【0045】2級アミノ基を末端にもつ有機官能基としては、具体的に例えば

N-メチル γ -アミノプロピル基

N-エチル γ -アミノプロピル基

N-ビニル γ -アミノプロピル基

N-アリル γ -アミノプロピル基

N-フェニル γ -アミノプロピル基

N-トリル γ -アミノプロピル基

などがあげられ、この有機官能基をもつシランカップリング剤としては

N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン
N-エチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン
N-ビニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン
N-アリル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン
N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン
N-トリル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン
などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】これらの化合物は、本発明の目的を、特に高いレベルで達することができるものということであげたものであり、これ以外の化合物でも本発明の目的を達するものは多く存在する。

【0047】本発明において下引き層は、上記の有機金属化合物、シランカップリング剤をそれぞれ少なくとも1種含み、必要に応じては上記のものの中から、あるいは上記以外のものも含み、2種以上混合して用いることができる。

【0048】また必要に応じて、樹脂等、その他の化合物を必要量だけ含有することもできる。

【0049】本発明の下引き層は、下引き層の構成材料、つまり有機金属化合物とシランカップリング剤を溶剤に溶かした溶液（前記で塗布液と呼んでいたもの）を導電性支持体上に塗布し、乾燥硬化して形成される。該溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、セルソルブアセテート等のエステル類等が挙げられるが、これらに限られるわけではない。またこれらは単独、あるいは混合して用いられる。また必要に応じて水を混合してもよい。

【0050】塗布液の塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、ブレードコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、カーテンコーティング法等を用いることができる。

【0051】塗布膜の乾燥条件は、乾燥温度としては10～250℃、好ましくは90～200℃が、乾燥時間としては5分～5時間、好ましくは20分～2時間の時間で、送風乾燥、あるいは静止乾燥により行うことができる。

【0052】下引き層の上には感光層が設けられるが、感光層は、単層構造でも積層構造でもよい。

【0053】単層構造の場合は、電荷発生物質を電荷輸送物質に分散させた感光層等を挙げることができる。

【0054】積層構造の場合は、電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離されたものが挙げられる。導電性支持体上における電荷発生層と電荷輸送層との積層順序はいずれが先であってもよい。ただし本発明の各目的をより高いレベルで達成するためには、今日においてより高感度で電位安定性に優れたものが形成可能なことから、電荷発生層の上に電荷輸送層が積層された負帯電型のものが好ましい。

【0055】電荷発生層は、電荷発生物質（CGM）を必要に応じてバインダー樹脂中に分散させて形成される。CGMとしては、例えばセレン及びセレン合金、CdS、CdSe、CdSSe、ZnO及びZnS等の無機光導電体、金属または無金属フタロシアニン化合物、ビスアゾ化合物、トリスアゾ化合物等のアゾ化合物、スクエアリウム化合物、アズレニウム化合物、ペリレン系化合物、インジコ化合物、キナクリドン化合物、多環キノ系化合物、シアニン色素、キサンテン染料、ポリ-N-ビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンなどからなる電荷移動錯体等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。またこれらは必要に応じて二種以上混合して用いてもよい。ただし本発明の目的を最も高いレベルで達成するためには、ペリレン化合物の一種、イミダゾールペリレン化合物や金属フタロシアニン化合物の一種、チタニルフタロシアニン（TiOPc）が好ましい。

【0056】また、電荷発生層に使用可能なバインダー樹脂としては、例えばポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、並びにこれら樹脂の繰り返し単位のうち二つ以上を含む共重合体樹脂、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、また高分子有機半導体、例えばポリ-N-ビニルカルバゾール、等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。上記のうちCGMとしてイミダゾールペリレン化合物を用いた場合に好ましいバインダーとしては、ポリビニルブチラール樹脂が、TiOPcを用いた場合に好ましいバインダーとしては、シリコン樹脂及びポリビニルブチラール樹脂、あるいは両方を混合したものなどが挙げられる。

【0057】電荷輸送層は、電荷輸送物質（CTM）を単独で、あるいはバインダー樹脂とともに構成される。CTMとしては、例えばカルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ヒラゾリジン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリジン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。ま

たこれらは単独でも、二種以上の混合で用いてもよい。

【0058】また、電荷輸送層に使用可能なバインダー樹脂としては、例えばポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリルニトリル共重合体樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0059】また繰り返し使用した際の疲労劣化を少なくするために、あるいは耐久性を向上させるために、感光体の各層いずれにでも従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、電子受容性物質、表面改質剤、可塑剤等、環境依存性低減剤などを、必要に応じて適量添加して用いることができる。

【0060】また耐久性向上のために、必要に応じて感光層以外に保護層等の非感光層を設けてもよい。

【0061】既に述べてきたように本発明の硬化型下引き層を含む感光体はプリンター、デジタルコピーなど反転現像プロセスを含む画像形成方法において特にその効果を発揮する。

【0062】これに限定されるものではないが、図1に該画像形成方法を採用したデジタル複写機の例をあげ、本プロセスを説明する。

【0063】図1の画像形成装置においては、画像読み取り部2において、原稿に照射光源からの光をあてた反射光を色分解してCCDで結像する。このCCDで受けた光情報を電気信号に変え、この画像データが画像書き込み部3に送られる。

【0064】一方、像形成を担う感光体ドラム1は帯電ユニット4でコロナ放電により均一に帯電され、続いて画像書き込み部3のレーザー光源から像露光が感光体ド

ラム1上に照射される。そして次の現像ユニット5で反転現像され、露光部にトナー像が形成される。本例のようにカラー画像形成装置の場合は、画像読み取り時に色分解された各分解色ごとに、帯電、レーザー露光による画像書き込みとそれに対応するカラートナーが現像される、というプロセスが繰り返され、イエロー、マゼンタ、シアン、黒トナーの4色トナー像が、感光体上に形成される。

【0065】4色トナー像は、転写極6で記録紙に一度に転写される。記録紙は分離極7により、感光体ドラムから分離され、定着器8で定着される。一方感光体ドラムは、クリーニング装置9により清掃される。

【0066】上記においては4色トナー像を説明したが、場合によっては2色など他の数の複数色でのトナー像、あるいは単色トナー像を形成してもよい。

【0067】また、トナー像の形成方法、記録紙への転写方法も異なるものであってもよい。

【0068】さらにまた上記の他、あらかじめ画像情報をROM、フロッピーディスク等の画像メモリに記憶させ、必要に応じて画像メモリ内の情報を取り出して、画像形成部に出力させることができる。従って本例のように画像読み取り部を持たず、コンピュータ等からの情報をメモリに記憶させ画像形成部へ出力させる装置も、本発明の画像形成プロセスに含まれる。これらの最も一般的なものとして、LEDプリンターやLBP（レーザービームプリンター）がある。

【0069】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0070】実施例1

チタンキレート化合物 TC-750（松本製薬（株）製） 20重量部
ジイソプロポキシチタニウムビス（エチルアセテート）
シランカップリング剤 KBM-503（信越化学（株）製）13重量部
γ-メタクリロキシトリメトキシシラン

を混合し、

2-プロパノール 100重量部

で希釈して下引き層塗布液を得た。

用いて下引き層を浸漬塗布して120℃で30分の熱処理を行い厚さ1.0μmの下引層を得た。

【0072】

【0071】Al-Mg系のアルミニウム5805よりなる直径100mmのアルミニウム合金製円筒状基体を

Y型チタニルフトロシアニン 4重量部
シリコーン樹脂溶液KR-5240（信越化学株製） 45重量部
2-ブタノン 100重量部

を混合し、サンドミルにて10時間分散して電荷発生層塗布液を得た。この塗布液を前記下引層の上に浸漬塗布

して厚さ0.25μmの電荷発生層を得た。

【0073】

電荷輸送物質T-1 8重量部
ビスフェノールZ型ポリカーボネートZ-300（三菱瓦斯化学株製）
12重量部
1,2-ジクロロエタン 100重量部

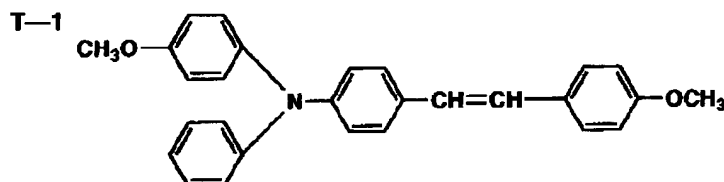
を混合、溶解し電荷輸送層塗布液を得た。この塗布液を

前記電荷発生層の上に浸漬塗布して100℃、1時間の

熱処理を行って厚さ25 μ mの電荷輸送層を形成し本発明の実施例の感光体を得た。

【0074】

【化2】



【0075】実施例2

円筒状基体材質をAl-Mn系のアルミニウム3003に変えた以外は実施例1と全く同様にして実施例2の感光体を得た。

【0076】実施例3

チタンキレート化合物をTC-100(松本製薬(株)製)、ジイソプロポキシチタニウムビタニウムビス(アセチルアセテート)に変え、かつ下引き層の膜厚を0.5 μ mに変えた以外は実施例1と全く同様にして実施例3の感光体を得た。

アルコール可溶性ポリアミド CM-8000(東レ(株)製) 4重量部
メタノール 80重量部
1-ブタノール 20重量部

を混合、溶解し下引き層塗布液を得た。これを円筒状基体に浸漬塗布にて厚さ0.5 μ mの下引き層を得た以外は実施例1と全く同様にして比較例2の感光体を得た。

【0080】評価

ヒューレット・パッカード(株)製電子写真方式カラープリンタカラーレーザージェットに実施例及び比較例1、2の感光体を装着し10℃、20%RHの低温低湿度環境と30℃、80%の高温高湿度環境にて「画像出しを行って」画質を評価した。

【0081】黒ボチの評価基準

A4全面白地画面を肉眼で観察して判定

○: 全く見当たらず問題なし

【0077】実施例4

シランカップリング剤をKBM-903(信越化学(株)製)、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランに変え、かつ下引き層の膜厚を0.7 μ mに変えた以外は実施例1と全く同様にして実施例4の感光体を得た。

【0078】比較例1

円筒状基体材質をAl-Zn-Mg系のアルミニウム7075に変えた以外は実施例1と全く同様にして比較例1の感光体を得た。

【0079】比較例2

△: 数個の発生が見られ、実用上好ましくない

×: 明らかに発生が判り、実用不可。

【0082】画像濃度基準

○: 最高濃度信号の個所のプリント濃度1.2以上、カブリなし

△: 最高濃度信号の個所のプリント濃度1.1以上、1.2未満かつカブリ0.01未満

×: 最高濃度信号の個所のプリント濃度1.1未満かつカブリ0.01以上。

【0083】

【表1】

	感光体										
	基材材質	下引き層 材質	下引き層 膜厚 (μm)	10℃ 20% RH				30℃ 80% RH			
				スタート		5万フット後		スタート		5万フット後	
				黒 ボチ	画像 濃度	黒 ボチ	画像 濃度	黒 ボチ	画像 濃度	黒 ボチ	画像 濃度
実施例 1	5805 7%合金	TC750 / KBM-503	1.0	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	3003 7%合金	TC750 / KBM-503	1.0	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 3	5805 7%合金	TC100 / KBM-503	0.5	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 4	5805 7%合金	TC750 / KBM-903	0.7	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 1	7075 7%合金	TC750 / KBM-503	1.0	○	○	○	○	△	○	×	○
比較例 2	5805 7%合金	CM-8000	0.5	○	△	○	×	○	○	×	○

【0084】表1の結果から明らかなごとく、本発明内の実施例1～4はいずれの特性においても、良好な特性であるが、比較例1～2はいずれかの特性においても問題があり、実用に適さない事がわかる。

【0085】

【発明の効果】本発明により、反転現像で特に重要な未露光部の電位安定性や電位ムラが無く、高感度で環境依存性のない連続使用によっても画質の変化がない、円筒状基体の下引、感光層を形成したものであっても、塗布欠陥が少なく黒ボチ発生のない電子写真感光体及び画像形成プロセスを提供することが出来る。

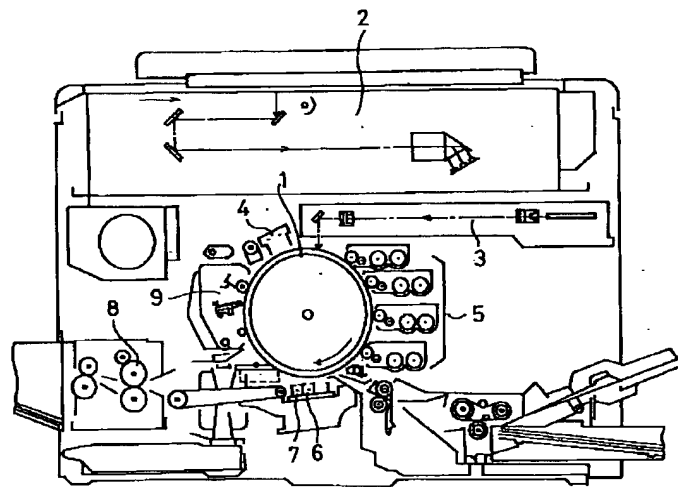
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる画像形成装置の断面図である。

【符号の説明】

- 1 感光体ドラム
- 2 画像読み取り部
- 3 画像書き込み部
- 4 帯電ユニット
- 5 現像ユニット
- 6 転写極
- 7 分離極
- 8 定着器
- 9 クリーニング装置

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 北原 洋子
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内